

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

Patent Number: JP11031508  
Publication date: 1999-02-02  
Inventor(s): MINAFUJI TAKESHI;; YAMAMOTO NORIHIRO;; NISHINO HAJIME  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11031508  
Application Number: JP19970183957 19970709  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/58; H01M4/02; H01M10/40  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery that can improve a high-rate characteristic, using artificial or natural graphite powder, superior in an Li intercalating characteristic, as negative electrode active material.

**SOLUTION:** A nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with positive electrode active material mainly composed of a metallic double oxide containing Li, negative electrode material mainly composed of a mixture of carbon powder of equiaxed shape and coating powder obtained by coating artificial graphite or a natural graphite powder with amorphous carbon, and a nonaqueous electrolyte with lithium salt dissolved in an organic solvent. The ratio of the carbon powder in the mixture is 5-25 wt.%, and the ratio of the grain diameter of the carbon powder to that of the coating powder is 0.1-0.8.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11031508 A**

(43) Date of publication of application: **02.02.99**

(51) Int. Cl.  
**H01M 4/58**  
**H01M 4/02**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **09183957**

(22) Date of filing: **09.07.97**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor:  
**MINAFUJI TAKESHI**  
**YAMAMOTO NORIHIRO**  
**NISHINO HAJIME**

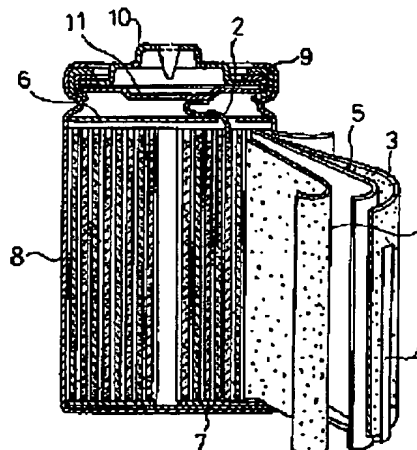
**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery that can improve a high-rate characteristic, using artificial or natural graphite powder, superior in an Li intercalating characteristic, as negative electrode active material.

**SOLUTION:** A nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with positive electrode active material mainly composed of a metallic double oxide containing Li, negative electrode material mainly composed of a mixture of carbon powder of equiaxed shape and coating powder obtained by coating artificial graphite or a natural graphite powder with amorphous carbon, and a nonaqueous electrolyte with lithium salt dissolved in an organic solvent. The ratio of the carbon powder in the mixture is 5-25 wt.%, and the ratio of the grain diameter of the carbon powder to that of the coating powder is 0.1-0.8.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-31508

(43)公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40

D  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-183957

(22)出願日 平成9年(1997) 7月9日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 皆藤 豪

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 山本 典博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 西野 肇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 石原 勝

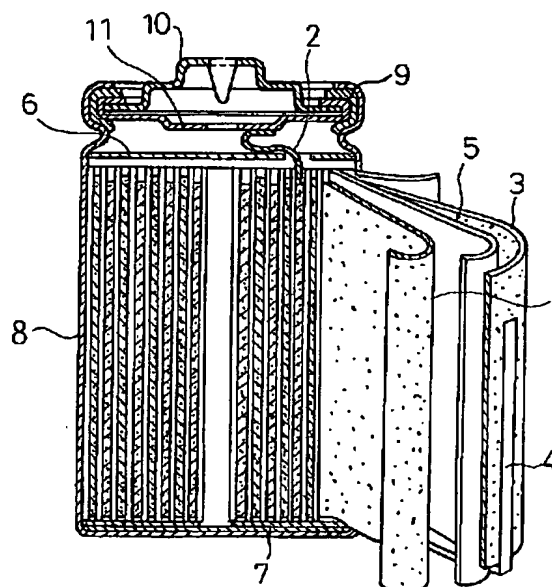
(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 負極活物質としてLiのインターカレート特性に優れる人造黒鉛または天然黒鉛の粉末を用いつつ、ハイレート特性を向上させることができる非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 Liを含む金属複酸化物を主成分とする正極活物質と、人造黒鉛または天然黒鉛の粉末に非晶質炭素をコーティングしたコーティング粉末と等軸形状の炭素粉末との混合物を主成分とする負極活物質と、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液とを備え、前記炭素粉末は、前記混合物に占める比率が5～25wt%であり、その粒子径の前記コーティング粉末の粒子径に対する比率が0.1～0.8であることを特徴とする。

1…正極板  
3…負極板



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liを含む金属複酸化物を主成分とする正極活物質と、人造黒鉛または天然黒鉛の粉末に非晶質炭素をコーティングしたコーティング粉末と等軸形状の炭素粉末との混合物を主成分とする負極活物質と、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液とを備え、前記炭素粉末は、前記混合物に占める比率が5～25wt%であり、その粒子径の前記コーティング粉末の粒子径に対する比率が0.1～0.8であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 炭素粉末が、メソフェーズ炭素小球体を黒鉛化して得た球状黒鉛粉末である請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形、軽量でかつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まっている。このような点で非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する二次電池としてその期待が大きく、種々の電極活物質の構成による電池が提案されている。それらの中で、正極活物質としてLi（リチウム）を含む複酸化物である $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ やこれらの複酸化物中のCo、NiあるいはMnの全部若しくは一部をFe、Al等の他の元素で置換した複酸化物を、負極活物質としてLiを可逆的にインターカレートできる黒鉛等の炭素材料を、それぞれ用いたものが検討されている。前記の正極活物質および負極活物質を用いたリチウム二次電池は、両極とも金属Liを用いず、また両極とも電池反応においてLiイオンを可逆的に吸蔵、放出できるのでサイクル特性、保存性および安全性に優れており、一部実用化に至っている。

【0003】さて、負極活物質として用いられている黒鉛粉末、特にLiのインターカレート特性に優れる人造黒鉛または天然黒鉛の粉末は、一般に黒鉛結晶のベール面に平行な偏平円板状を呈しており、その偏平円板の側面部においては、層状のベール面の端辺が段差の激しい凹凸状に露出していて炭素原子の活性が大きい。

【0004】そして、このような黒鉛粉末を用いた電池に大きな充放電電流を流すと、この黒鉛結晶の側面部に接触している電解液の成分が分解されて、電池容量が低下したり分解ガスが発生することがある。

【0005】そこで、人造黒鉛または天然黒鉛の粉末の前記の欠点を改善するため、それらの黒鉛粉末に非晶質炭素を薄くコーティングすることによって、それら黒鉛粉末の優れたLiのインターカレート特性を維持しつ

つ、偏平円板の側面部の炭素原子の活性を抑えることがなされている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、負極活物質に用いられている人造黒鉛または天然黒鉛の粉末は、上記説明のように黒鉛結晶のベール面に平行な偏平円板状を呈しているため、これら黒鉛粉末のみを例えばペースト状にして集電体面上に塗着すると、偏平円板面すなわちベール面が集電体面に平行に配向する。

10 【0007】ここで、これら黒鉛粉末において、Liを可逆的にインターカレートする際の出入口はその偏平円板の側面部であり、Liは隣接する二つのベール面の間でベール面に平行な方向に容易に移動するが、ベール面を横切る方向すなわちベール面に垂直な方向へのLiの移動度は小さい。また、電導度はベール面に平行な方向で大きく、ベール面に垂直な方向で小さい。

【0008】従って、負極活物質層中で前記のように黒鉛粉末のベール面が集電体面に平行に配向していると、集電体面に垂直な方向へのLiの移動度が小さくなるし、黒鉛粉末の偏平円板が積み重なるようになるので、負極活物質層中の電解液内でのLiイオンの移動も阻害されるし、さらに集電体面に垂直な方向の電導度も小さくなり、その結果、大きな充放電電流を流す場合の

30 【0009】本発明は、上記問題に鑑み、負極活物質としてLiのインターカレート特性に優れる人造黒鉛または天然黒鉛の粉末を用いつつ、ハイレート特性を向上させることができる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、上記目的を達成するため、Liを含む金属複酸化物を主成分とする正極活物質と、人造黒鉛または天然黒鉛の粉末に非晶質炭素をコーティングしたコーティング粉末と等軸形状の炭素粉末との混合物を主成分とする負極活物質と、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液とを備え、前記炭素粉末は、前記混合物に占める比率が5～25wt%であり、その粒子径の前記コーティング粉末の粒子径に対する比率が0.1～0.8であることを特徴とする。

40 【0011】本発明の非水電解液二次電池によれば、コーティング粉末よりも小さく等軸形状である適量の炭素粉末が、負極活物質層中において、偏平円板状であるために互いに平行に重なり合う傾向にあるコーティング粉末間やコーティング粉末と集電体間に入り込むことによって、それらコーティング粉末同士がその偏平円板面を互いに傾斜させて分布するようにできるし、集電体に隣接するコーティング粉末が偏平円板面を集電体面に傾斜して分布するようにできるので、コーティング粉末の偏

平円板すなわちベール面が集電体面に平行に配向するのを抑えることができる。また、コーティング粉末間やコーティング粉末と集電体間に入り込んだ炭素粉末は、それ自身が特定の方向に配向することなく、コーティング粉末間やコーティング粉末と集電体間に十分な電導度を付与できる。従って、負極活物質としてLiのインターカレート特性に優れる人造黒鉛または天然黒鉛の粉末を用いつつ、集電体面に垂直な方向でのLiの移動度および電導度を十分に保持することができ、その結果ハイレート特性を向上させることができる。

【0012】ここで、等軸形状とは、略球状、略立方体状、略円柱状などの外形を呈する粉末の空間3軸方向の各外寸間の比が0.5〜2程度にあることをいう。

【0013】コーティング粉末と炭素粉末との混合物に占める炭素粉末の比率が5wt%に満たないと、単位体積当りの炭素粉末の数が少なくなって、炭素粉末がコーティング粉末間に入り込む確率が小さくなり好ましくなく、前記比率が25wt%を越えると、Liイオンのインターカレート性に優れる人造黒鉛または天然黒鉛の単位体積当りの充填量が減るので好ましくない。また、炭素粉末の粒子径のコーティング粉末の粒子径に対する比率が0.1に満たないと、重なるように隣接するコーティング粉末間に炭素粉末が入り込んでも、それらコーティング粉末同士が十分な傾斜を持たずに分布するので、コーティング粉末の配向を抑えるのが十分でないため好ましくなく、前記比率が0.8を越えると、単位体積当りの炭素粉末の数が少なくなって、炭素粉末がコーティング粉末間に入り込む確率が小さくなり好ましくない。

【0014】炭素粉末を、メソフェーズ炭素小球体を黒鉛化して得た球状黒鉛粉末で構成すると、前記と同様の作用効果を得られると共に、この球状黒鉛粉末は、炭素粉末の中で人造黒鉛や天然黒鉛の粉末に次いでLiイオンのインターカレート性に優れ、さらに球状であるため充填性に優れるので、電池容量を増すことができ好適である。

【0015】ここで、メソフェーズ炭素小球体とは、合成樹脂粉末などを高温乾留して得られる球状の炭素材料で、その内部構造は黒鉛結晶と不定型炭素との中間状態にある相からなるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を図面に基づいて以下に説明する。

【0017】本発明の非水電解液二次電池の一実施形態は、図1に示すような円筒型リチウム二次電池で、極板群と、電解液と、これらを収容する電池ケースとからなる。

【0018】極板群は、シート状の正極板1と、シート状の負極板3と、正極板1と負極板3間を絶縁するシート状のセパレータ5と、正極リード2と、負極リード4と、上部絶縁板6と、下部絶縁板7とからなる。正極板

1は、アルミニウム箔の両面に正極活物質層を塗着形成したものである。負極板3は、銅箔の両面に負極活物質層を塗着形成したものである。これら正極板1と負極板3とが、多孔質ポリエチレンフィルム製のセパレータ5を介して重ねられ、渦巻き状に巻回されて、円筒型の電池ケース内にきっちりと収容されている。

【0019】電解液は、炭酸エチレン30wt%と、炭酸ジエチル50wt%と、プロピオン酸メチル20wt%との混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/literの濃度に溶解した非水電解液からなる。この非水電解液は、電池ケース内に収容され、正極活物質層および負極活物質層中の連続した空隙中にも充填されて、電池反応において、多孔質なセパレータ5の微小孔を通しての正極板1と負極板3間のLiイオンの移動を担う。

【0020】電池ケースは、耐有機電解液性のステンレス鋼板を深絞り成形して得たケース本体8と、安全弁11を設けた封口板10と、正極外部端子となる封口板10と負極外部端子となるケース本体8との間を絶縁しガスシールする絶縁ガスケット9とからなる。

【0021】正極板1は、まず、正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>の粉末を50wt%、導電材としてアセチレンブラックを1.5wt%、結着剤としてフッ素樹脂系結着剤を3.5wt%、ペースト溶液としてカルボキシセルロース1wt%水溶液を45wt%、配合して混練して正極活物質ペーストを得、この正極活物質ペーストをアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後に圧延して得た。

【0022】負極板3は、まず、主な負極活物質として種々の平均粒径の人造黒鉛粉末に非晶質炭素を厚さ1μm程度コーティングした粉末（以降コーティング粉末と略称する）を47.5wt%、負極活物質を兼ねる添加物として種々の平均粒径のメソフェーズ炭素小球体を2800℃に加熱して黒鉛化して得た球状黒鉛粉末を2.5wt%、結着剤としてスチレンブタジエンゴムを2.5wt%、ペースト溶液としてカルボキシセルロース1wt%水溶液を47.5wt%、配合して混練して負極活物質ペーストを得、この負極活物質ペーストを銅箔の両面に塗布し、乾燥後に圧延して得た。ここで、表1に示すように、人造黒鉛の平均粒径と球状黒鉛粉末の平均粒径との比が0.1〜0.8である種々の負極板（実施例1〜6）3を得た。

【0023】前記の正極板1とそれぞれの負極板3とを、多孔質のセパレータ5を介して重ねて渦巻き状に巻回して電池ケース内に組み込んだ。そして、前記の電解液を電池ケース内に充填して、封口して種々のリチウム二次電池を得、比較例1〜3と共に、それぞれのハイレート特性を容量維持率で評価した。その試験条件は、まず20℃において充電電流1320mAという大電流で、但し充電電圧4.2Vに制限して、30分間充電した後、終止電圧が3.0Vになるまで放電電流110mA

Aで放電したときの放電容量Pを測定した。次いで、再度前記充電条件で充電した後、終止電圧が3.0Vになるまで放電電流1100mAという大電流で放電したときの放電容量Qを測定し、前記の放電電流1100mAにおける放電容量Pと放電電流1100mAにおける放電 \*

\* 容量Qとの比Q/Pを百分率で表して容量維持率として評価し、その結果を表1および図2に示した。

【0024】

【表1】

試料	コーティング粉末 の平均粒径 P ( $\mu\text{m}$ )	球状黒鉛粉末 の平均粒径 Q ( $\mu\text{m}$ )	Q/P (比)	評価結果	
				容量維持率 (%)	良否 判定
比較例1	20	—	—	52	×
比較例2	45	2.0	0.04	55	×
実施例1	20	2.0	0.1	75	○
実施例2	25	5.4	0.2	80	○
実施例3	20	5.4	0.3	83	○
実施例4	11	5.4	0.5	86	○
実施例5	9	5.4	0.6	85	○
実施例6	7	5.4	0.8	80	○
比較例3	4.5	5.4	1.2	58	×

【0025】表1および図2に示すように、実施例1～6のものは容量維持率が75%以上となりよいハイレート特性を示したが、球状黒鉛粉末を添加しなかった比較例1、粒子径のコーティング粉末の粒子径に対する比率が0.04の比較例2および前記比率が1.2の比較例3は、いずれも容量維持率が75%を下回った。

【0026】上記実施形態では、コーティング粉末と球状黒鉛粉末との混合物に占める球状黒鉛粉末の比率を5wt%としたが、この比率が5～25wt%の範囲においても上記と同様の効果が得られた。なお、この比率を30wt%としたものは、負極活物質層中のコーティング粉末の充填量が減ったため初期の放電容量Pが低かった。

【0027】また、上記実施形態では、コーティング粉末として、人造黒鉛に粉末の非晶質炭素をコーティングしたものを用いたが、これに代えて天然黒鉛粉末に非晶質炭素をコーティングしたものを用いてもLiのインターカレート特性に優れ好ましい。また、負極活物質を兼ねる添加物として、メソフェーズ炭素小球体を黒鉛化して得た球状黒鉛粉末を用いたが、これに代えて他の等軸形状の炭素粉末でもよく、例えば気相成長系炭素繊維やピッチ系炭素繊維等の炭素繊維をその長さがその直径の1～2倍程度になるように粉砕して得た粉末でもよい。

【0028】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池によれば、コーティング粉末よりも小さく等軸形状である適量の炭 ※50

※素粉末が、負極活物質層中において、扁平円板状であるために互いに平行に重なり合う傾向にあるコーティング粉末間やコーティング粉末と集電体間に入り込むことによって、それらコーティング粉末同士がその扁平円板面を互いに傾斜させて分布するようにできるし、集電体に隣接するコーティング粉末が扁平円板面を集電体面に傾斜して分布するようにできるので、コーティング粉末の扁平円板すなわちベール面が集電体面に平行に配向するのを抑えることができる。また、コーティング粉末間やコーティング粉末と集電体間に入り込んだ炭素粉末は、それ自身が特定の方向に配向することなく、コーティング粉末間やコーティング粉末と集電体間に十分な電導度を付与できる。従って、負極活物質としてLiのインターカレート特性に優れる人造黒鉛または天然黒鉛の粉末を用いつつ、集電体面に垂直な方向でのLiの移動度および電導度を十分に保持することができ、その結果ハイレート特性を向上させることができる。

【0029】炭素粉末を、メソフェーズ炭素小球体を黒鉛化して得た球状黒鉛粉末で構成すると、前記と同様の作用効果を得られると共に、この球状黒鉛粉末は、炭素粉末の中で人造黒鉛や天然黒鉛の粉末に次いでLiイオンのインターカレート性に優れ、さらに球状であるため充填性に優れるので、電池容量を増すことができ好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一実施形態を示

す概略断面図。

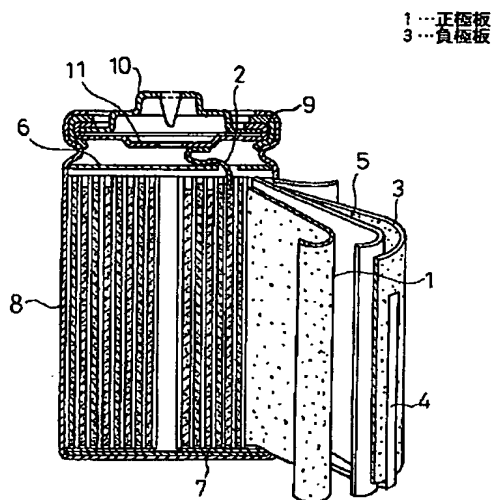
【図 2】 本発明の非水電解液二次電池の容量維持率を示す図。

\* 【符号の説明】

1 正極板

\* 3 負極板

【図 1】



【図 2】

